

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—96037

⑩ Int. Cl.³
C 07 C 43/303
41/54
// B 01 J 27/10

識別記号

府内整理番号
7419—4H
7419—4H
7059—4G

⑬ 公開 昭和58年(1983)6月7日
発明の数 1
審査請求 未請求
(全 6 頁)

⑭ マロンジアルデヒドテトラアルキルアセタールの製法

ム 1 シュヴァルツワルトシュトラーセ19

⑮ 特 願 昭57—199867

⑰ 発明者 ウオルフガング・ロール
ドイツ連邦共和国6706ワッヘン
ハイム・イン・デル・ドライシ
ユピツツ13

⑯ 出 願 昭57(1982)11月16日

⑰ 優先権主張 ⑯ 1981年11月19日 ⑯ 西ドイツ
(DE) ⑯ P 3145709.6
⑰ 発明者 ハインツ・エツクハルト
ドイツ連邦共和国6710フランケ
ンタール・ヘスハイマー・シュ
トラーセ50

⑰ 出願人 バスフ・アクチエンゲゼルシャ
フト
ドイツ連邦共和国6700ルードウ
イッヒスハーフェンカールボッ
シュストラーセ38

⑰ 発明者 クラウス・ハルブリツター
ドイツ連邦共和国6800マンハイ

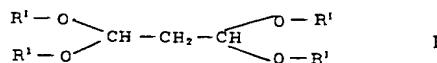
⑯ 代 理 人 弁理士 小林正雄

明細書

応させることによる、次式

発明の名称

マロンジアルデヒドテトラアルキルアセタールの製法

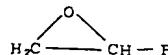


特許請求の範囲

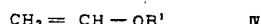
次式



の 羧酸アルキルを、次式



の オキシラン及び次式



(これらの式中 R¹及び R²は後記の意味を有する)
のアルキルビニルエーテルと、ほう素、アンチモン(V)、鉄(II)、すず(II,IV)及び／又は亜鉛の
ハロゲン化物の存在下に反応させることを特徴とする、ビニルエーテルを 羧酸誘導体と接触反

(式中個々の基 R¹は同一でも異なつてもよく、
アルキル基又はアルコキシ基により置換された
アルキル基を意味し、それぞれ2個の隣接する
基 R¹は基 —CH₂—CH— であつてもよく、その場
合の R³は水素原子又はアルキル基を意味する)
で表わされるマロンジアルデヒドテトラアルキ
ルアセタールの製法。

発明の詳細な説明

本発明は新規なマロンジアルデヒドテトラアルキルアセタール、ならびに 羧酸アルキル、オキシラン及びアルキルビニルエーテルを、ほう素、アンチモン(V)、鉄(II)、すず(II,IV)及び／又は亜鉛のハロゲン化物の存在下に反応させることによる、マロンジアルデヒドテトラアルキ

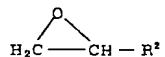
ルアセタールの製法に関する。

酸触媒の存在下にビニルエーテルをオルト羧酸エステルと反応させてマロンジアルデヒドテトラアルキルアセタールを得ることは、ホーベンワイル著メトーデン・デル・オルガニツシェン・ヘミー、6/3巻、248頁により知られている。

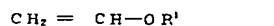
本発明者らは次式



の羧酸アルキルを、次式



のオキシラン及び次式

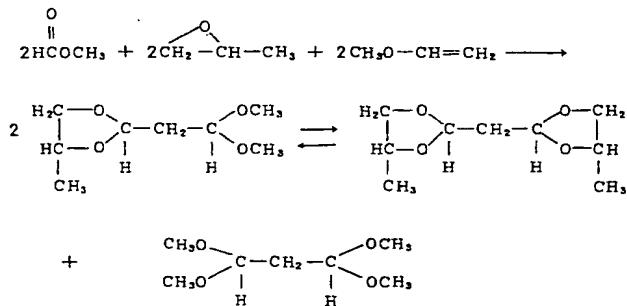


(これらの式中 R' 及び R²は後記の意味を有する)のアルキルビニルエーテルと、ほう素、アンチモン(V)、鉄(II)、すず(I)、及び/又は亜鉛のハロゲン化物の存在下に反応させると、ビニ

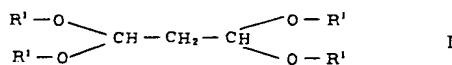
- 3 -

ルキル基を意味し、一対の基 R' は基-CH₂-CH-
R²であつてもよく、その場合 R²は水素原子又は1個以上の炭素原子を有するアルキル基を意味する)の新規な2-(2',2'-ジアルコキシエチル)-4-アルキル-(1,3)-ジオキソランを見出した。

反応は、羧酸メチル、2-メチルオキシラン及びメチルビニルエーテルを使用する場合について、下記の反応式により示される。



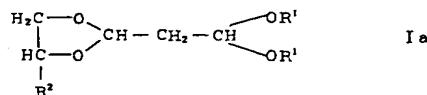
ルエーテルを羧酸誘導体と接触反応させることにより、次式



(式中個々の基 R' は同一でも異なつてもよく、アルキル基又はアルコキシ基により置換されたアルキル基を意味し、それぞれ2個の隣接する基 R' は基-CH₂-CH-であつてもよく、その

場合の R²は水素原子又はアルキル基を意味する)で表わされるマロンジアルデヒドテトラアルキルアセタールが有利に得られることを見出した。

さらに本発明者らは、次式



(式中個々の基 R' は同一でも異なつてもよく、アルキル基又はアルコキシ基により置換されたア

- 4 -

既知方法に比して本発明方法は、より簡単でより経済的な手段により、高収率かつ高純度でマロンジアルデヒドテトラアルキルアセタールを供給できる。

その他の利点は、その製造において多量の塩の生成、毒性の高い出発物質及び耐食性装置を必要とする、加水分解されやすいオルト羧酸エステルの使用と取扱いとが避けられることである。簡単な羧酸アルキルからの、本発明によるマロンジアルデヒドテトラアルキルアセタール(I)の製造には、すべてのオルト羧酸エステルの製造における欠点がない。

技術水準によれば、アルキルビニルエーテルを直接に羧酸アルキルに付加してマロンジアルデヒド誘導体が得られることは、予想されなかつた。前記の有利な結果も、すべて技術水準からは予測できなかつた。

出発物質 II、III 及び IV は化学量論量で又はいずれかの成分を他成分に対し過剰に、好ましくは出発物質 IV に対して出発物質 II を 0.5 ~ 3.0

- 5 -

-288-

- 6 -

モル特に1.0～2.0モルとして、及び／又は出発物質Ⅱを0.5～3.0モル好ましくは1.0～2.0モルとして反応させることができる。優れた出発物質Ⅰ、Ⅱ、Ⅳしたがつて優れた目的物質Ⅰは、式中個々の基R¹が同一でも異なつてもよく、それぞれ1～6個の炭素原子を有するアルキル基、又は1～4個の炭素原子を有するアルコキシ基により置換された1～6個の炭素原子を有するアルキル基を意味し、それぞれ2個の隣接したR¹が基—CH₂—CH—であつてもよく、このR²が水素原子又は1～6個の炭素原子を有するアルキル基を意味するものである。これらの基はなお反応条件下に不活性な基、たとえばそれぞれ1～4個の炭素原子を有するアルキル基又はアルコキシ基により置換されていてもよい。

たとえば次の義酸アルキルⅡが用いられる。メチルー、エチルー、プロビルー、イソプロビルー、ブチルー、イソブチルー、二級ブチルー、三級ブチルー、ベンチルー又はヘキシルーホル

- 7 -

触媒として用いられるハロゲン化物は、出発物質Ⅱに対し好ましくは0.05～5.0重量%特に0.1～1.0重量%の量で用いられる。ハロゲン化物の付加化合物、たとえばBF₃—HCOOCH₃及びBF₃—C₂H₅OC₂H₅も使用できる。

BF₃及びその付加化合物が優れている。優れた実施態様においては、ほう素又はアンチモンのハロゲン化物が同時にただし別個に義酸アルキルと共に、そして他の前記ハロゲン化物も同時であるが別個にアルキルビニルエーテルと共に、出発混合物に添加される。ハロゲン化物のうちでは、弗化物と塩化物が優れている。反応混合物に完全に又は部分的に溶解している触媒を中和するには、普通の有機又は無機の塩基（たとえば金属の酸化物、一炭酸塩、一水酸化物、一アルコラート、アミン、アミド）を用いることができる。

反応は通常は-80～+200℃好ましくは0～100℃特に好ましくは0～70℃特に20～70℃で、常圧、減圧又は加圧下に好まし

ミエート；アルキル基においてメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、二級ブトキシ基又は三級ブトキシ基により置換された対応するホルミエート。

次の出発物質Ⅲが好適である。オキシラン、2-メチルー、2-エチルー、2-ブロビルー、2-イソブロビルー、2-ブチルー、2-イソブチルー、2-二級ブチルー、2-三級ブチルー、2-ベンチルー又は2-ヘキシルーオキシラン。

出発物質Ⅳとしてはたとえば下記のものが用いられる。メチルー、エチルー、プロビルー、イソプロビルー、ブチルー、イソブチルー、二級ブチルー又は三級ブチルーピニルエーテル；そのアルキル基においてメチルー、エチルー、プロビルー、イソプロビルー、ブチルー、イソブチルー、二級ブチルー又は三級ブチルーオキシ基により置換された対応するアルキルビニルエーテル。

- 8 -

くは1～4バールの圧力で、連続的又は非連続的に実施される。0℃と反応混合物の沸点との間の温度範囲で操作することが好ましい。溶剤としては、たとえば芳香族及び脂肪族の炭化水素、ハロゲン化炭化水素、カルボン酸エステル又はエーテルを使用できる。好ましくは反応を過剰の義酸アルキル中で行い、溶剤として使用する場合には出発物質Ⅱの1モル当たり出発物質Ⅱを5～40モル好ましくは10～20モル用いる。

反応は、触媒、出発物質Ⅰ、Ⅱ及びⅣ及び場合により有機溶剤の混合物を、1～15時間反応温度に保持して行うことができる。非連続操作では、好ましくは触媒を義酸アルキル及び場合により溶剤と一緒に装入しておき、そしてオキシラン又は溶剤中のオキシラン溶液（義酸アルキルを含有することもある）を反応混合物に連続的に添加する。そのため必要な時間は、好ましくは10～60分間特に15～150分間である。次いで有利には溶剤及び過剰の義

- 9 -

酸アルキルを蒸留により、反応混合物の沸騰温度が好ましくは50～80℃である間に除去する。この蒸留は本方法のため不可欠ではないが特に有利である。なぜならばこれによつて、回収される義酸アルキルと溶剤の精製を省略できるからである。

こうして得られた反応混合物に、アルキルビニルエーテルを、場合により溶剤と一緒に1～5時間好ましくは1～2時間かけて添加する。反応の終了後、好ましくは前記の塩基により触媒を中和し、目的物質を常法たとえば蒸留により単離する。蒸留に際しては、なお目的物質の残部を含む初留が得られ、好ましくはこれを次の反応で、アルキルビニルエーテルの添加に先立つて反応混合物に加える。この操作法は收率の向上を可能にする。

連続操作のための優れた実施態様は、好ましくは3個の反応器のカスケードで行われる。第一反応器へは、場合によりさらに溶剤を添加しながら、義酸アルキル中のオキシラン溶液と同

時に溶剤中のBF₃の溶液を添加する。好ましくは10～200分特に10～30分でよい滞留時間のうち、第一反応器から流出する反応混合物から、蒸留装置中で過剰の義酸アルキルと溶剤が除去される。この留出物を第一反応器に再供給すると共に、蒸留残渣を第二反応器に流入し、そこでアルキルビニルエーテルと混合する。同様に10～200分好ましくは30～60分でよい滞留時間のうち、反応混合物を好ましくは液状の前記塩基を用いて触媒を中和するため、第三反応器に送る。目的物質は普通の操作たとえば蒸留により単離される。目的物質が含まれる初留は、收率を高めるため好ましくは第二反応器に返送される。第一反応器からの反応混合物に前記蒸留を行うことを省略して、ここで過剰の義酸アルキルと溶剤を最終的に蒸留分離することも可能である。これは所望により精製したのち、第一反応器へ返送することができる。

目的物質Iとしては、一般に主生成物たとえば2-(2',2'-ジメトキシエチル)-4-メチ

- 11 -

ル-(1,3)-ジオキソランと、副生物たとえば1,1,3,3-テトラメトキシプロパン、マロンジアルデヒド(ビス-1,2-ブロビレンアセタール)、1-メトキシプロポキシ-1,3,3-トリメトキシプロパン又は2-(2-メトキシ-2-メトキシプロポキシエチル)-4-メチル-(1,3)-ジオキソランとの混合物大部分は目的物質Iであるが得られる。

本発明方法により製造できるマロンジアルデヒドテトラアルキルアセタールは、染料、有害生物駆除剤及び医薬を製造するための価値の高い出発物質である。このアセタールは複素環化合物(たとえばビラゾール、イソオキサゾール、ビリミジン、2-アミノビリミジン、ビリミドン)を合成するための中間生成物としても用いられ、それ自体も植物保護剤、染料及び医薬作用物質のための中間体として有用である。

下記実施例中の部は重量部を意味し、これは容量部に対してkg対mの関係にある。

- 12 -

実施例1

反応器に義酸メチル1000部及びBF₃-HCOOCH₃1部を装入し、30℃に加温する。次いで30～32℃で3.5時間かけて、1,2-ブロビレンオキシド100部及び義酸メチル100部からの混合物を添加する。さらに15分後に反応混合物にBF₃-HCOOCH₃1部を混合し、25～32℃で2時間かけてメチルビニルエーテル81部及び義酸メチル50部からの混合物を添加する。次いで触媒をNaOCH₃5部を用いて中和し、反応混合物を分留すると、55～85℃/1ミリバールで純度83%の目的物質が171部(ブロビレンオキシドに對して理論値の48%、メチルビニルエーテルに對しては理論値の59%)得られる。

目的物質Iは次の組成を有する。沸点30℃/1.3ミリバールの1,1,3,3-テトラメトキシプロパン8%；沸点37℃/0.5ミリバールの2-(2',2'-ジメトキシエチル)-4-メチル-(1,3)-ジオキソラン64%；沸点50℃

- 13 -

-290-

- 14 -

／ 0.4 ミリバールのマロンジアルデヒドー（ビ
スー 1,2-ブロビレンアセタール） 17%；沸
点 65~70°C / 0.4 ミリバールの 1-メトキ
シプロボキシー 1,3,3-トリメトキシプロパン
5%；沸点 65~70°C / 0.4 ミリバールの 2
-（2-メトキシー 2-メトキシプロボキシー
エチル）-4-メチルー（1,3）-ジオキソラ
ン 6%。

实施例 2

反応器に 義酸メチル 1000 部及び $\text{BF}_3 \cdot \text{HCOOCH}_3$, 2 部を 装入し、30℃に 加温する。次いで 30 ~ 32℃で 1,2-ブロビレンオキシド 110 部及び 義酸メチル 50 部からの 混合物を 2 時間かけて 添加し、70℃の 沸騰温度迄 反応混合物を 蒸発濃縮する。次いで 20 ~ 30℃で 1 時間かけて メチルビニルエーテル 58 部を 導入し、触媒中和のため テトラメチルエチレンジアミン 2 部を 添加したのち、実施例 1 と 同様に 反応混合物を 蒸留すると、25 ~ 50℃ / 25 ミリペールで 初留 46 部、そして 55 ~ 85℃ / 1 ミリ

- 15 -

实施例 3

実施例 2 と同様に操作し、ただし初留をメチルビニルエーテル 7.8 部と混合し、そしてこの溶液を反応混合物に添加すると仕上げ処理のち、初留 5.1 部及び粗製目的物質 I (純度 8.8 %) 2.3.2 部が得られる。収率はプロピレンオキシドに対し理論値の 6.0 %、メチルビニルエーテルに対し理論値の 8.8 % である。目的物質の組成は、実施例 2 と同様である。

实施例 4

反応器に連続して、(a) 義酸メチル 1110 容量部／時、(b) 義酸メチル中のプロピレンオキシド 50 重量% の溶液 141 容量部／時、ならびに(c) 義酸メチル中のBF₃の0.8 重量% 溶液 76 容量部／時を導入する。33℃における30分の平均滞留時間ののち、反応混合物を蒸留装置に流入し、そこで過剰の義酸メチルを65℃で除去する。その際第一反応器へ再供給される留出物 1110 容量部／時と、第二反応器へ連続的にポンプ輸送される残渣 217 容量部／時と

- 17 -

特開昭58-96037(5)
 バールで粗製の目的物質I(純度87.4%)1
 7.9部(プロピレンオキシドに対し理論値の4
 6%、メチルビニルエーテルに対し理論値の8
 7.4%)が得られる。

純粹な目的物質の組成は下記のとおりである。

1,1,3,3-テトラメトキシプロパン(沸点: 30 °C / 1.3 ミリバール) 4 %;

2-(2',2'-ジメトキシエチル)-4-メチル-1,3-ジオキソラン(沸点: 37 °C / 0.5 ミリバール) 7.6 %;

マロンジアルデヒド-(ビス-1,2-プロピレン-アセタール(沸点 50 °C / 0.4 ミリバール) 10 %;

1-メトキシプロポキシ-1,3,3-トリメトキシプロパン(沸点 65 ~ 70 °C / 0.4 ミリバール) 5 %;

2-(2'-メトキシ-2'-メトキシプロポキシエチル)-4-メチル-1,3-ジオキソラン 5 %。

- 16 -

が得られる。同時にこの反応容器に、 義酸メチル中のメチルビニルエーテルの 5.0 重量% 溶液 7.0 容量部／時を装入する。第二反応容器からの反応混合物を、 22～26℃での 3.0 分の平均滞留時間ののち第三反応器へ送り、 そこで 5 時間の反応時間の間集積し、 合計 5 容量部のテトラメチルエチレンジアミンを混合する。実施例 1 と同様にこの反応器からの排出物を蒸留すると、 義酸メチル 6.30 部、 初留 2.15 部及び粗製目的物質 I (純度 87%) 3.46 部 (収率 : プロピレンオキシドに対し 33%、 メチルビニルエーテルに対し 63%) が得られる。目的物質の組成は実施例 2 と同様である。

实施例 5

実施例4と同様に操作し、ただし蒸留を73°Cで実施し(第一反応容器へ導入される留出物1210容量部/時を得る)、メチルビニルエーテルの溶解のため実施例4からの初留を用いると、反応排出物の仕上げ処理ののち、義酸メチル544部、初留248部及び粗製の目的物

- 18 -

—291—

質 I (純度 85.2%) 560部 (収率はプロビレンオキシドに対し 50%、メチルビニルエーテルに対し 70%) が得られる。目的物質の組成は実施例 1 と同様である。

実施例 6

実施例 4 と同様に操作し、ただしプロビレンオキシド溶液の代わりに乳酸メチル中の 50 重量% エチレンオキシド溶液 107 容量部/時^{を用}い、かつメチルビニルエーテル溶液を 40 容量部/時だけ使用すると、同様の仕上げ処理ののち、目的物質として、1,1,3,3-テトラメトキシプロパン、2-(2',2'-ジメトキシエチル)-(1,3)-ジオキソラン、マロンジアルデヒド-ビス-(エチレンアセタール)、1-メトキシ-エトキシン-1,3,3-トリメトキシプロパン及び 2-(2'-メトキシ-2'-メトキシエトキシエチル)-(1,3)-ジオキソランの組成(実施例 2 におけると同様)を有する混合物が得られる。